

УДК 543.4

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА БЕРИЛЛОНОМ III

**Т.А. Казакова\*, О.А. Тютюнник\*\*, Ю.М. Дедков\***

*\*Московский государственный областной университет*

*141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24*

*\*\*Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского*

*117975, г. Москва ул. Косыгина, 19*

*[tanyakasakova@mail.ru](mailto:tanyakasakova@mail.ru)*

Поступила в редакцию 24 октября 2012 г.,  
после исправлений – 7 марта 2013 г.

Разработана новая спектрофотометрическая методика определения бора в водах с помощью бериллона III в 8 %-ной по глицерину слабокислой среде. Время протекания реакции составляет 20 мин, общее время анализа – 90 мин. Диапазон определяемых содержаний бора составляет от 0.008 до 0.8 мкг/мл.

**Ключевые слова:** бор, борная кислота, спектрофотометрия, бериллон III, глицерин.

**Дедков Юрий Маркович** – засл. деятель науки РФ, д.х.н., профессор кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета.

Область научных интересов - органические реагенты и аналитические реакции с их участием, экологический анализ.

Опубликовано более 410 печатных работ – статей, авторских свидетельств, патентов, книг.

**Казакова Татьяна Алексеевна** – заведующая лабораториями кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета.

Область научных интересов: спектрофотометрия, анализ вод.

Опубликовано 5 печатных работ.

**Тютюнник Оксана Анатольевна** - старший научный сотрудник лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов Института геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского, к.х.н.

Область научных интересов: элементный анализ, экология.

Опубликовано 35 статей.

Несмотря на то, что соединения бора являются токсичными веществами, они достаточно широко применяются в промышленности и сельском хозяйстве. Так, например, при производстве стекла в атмосферу поступает около  $1.8 \cdot 10^6$  т бора, а в результате сброса сточных вод производства моющих средств – приблизительно  $5.3 \cdot 10^4$  т ежегодно [1]. Постоянное использование человеком соединений бора ведёт к загрязнению им почв, вод и атмосферы, что увеличивает экологическую нагрузку. Поэтому требуется строгий контроль за содержанием бора в объектах окружающей среды.

Для определения бора в водах достаточно чувствительными, селективными и доступными являются сравнительно недорогие и простые спектрофотометрические методы с использованием органических реагентов (ОР). Среди ОР, используемых для этих целей, наиболее часто применяют азо- и азометиновые соединения на основе АШ-кислоты, в частности, бериллон III, азометин АШ и АШ-резорцин. Цветная реакция бериллона III обладает, пожалуй, лучшими спектрофотометрическими характеристиками [2].

Недостатком многих цветных реакций борной кислоты, в виде которой обычно определяют бор, с ОР является её инертность, в результате чего для полного развития окраски раствора комплекса «бор-реагент» по разным данным требуется от 12 до 18 часов.

В [3] показано, что реакция борной кислоты с бериллоном III в присутствии глицерина развивается в течение 20 мин. Влияние глицерина заключается в изменении кинетических свойств системы вследствие перехода борной кислоты из планарной в тетраэдрическую конфигурацию.

В данном сообщении описывается новая спектрофотометрическая методика определения бора с помощью бериллона III в присутствии глицерина.

### Экспериментальная часть.

В работе использован реагент бериллон III производства ООО «Баум-Люкс». Бериллон III промывали этанолом в аппарате Сокслета до бесцветного слива растворителя. Чистоту реагента устанавливали методом ТСХ (пластинки Silufol

UV-254), подвижная фаза: смесь этилацетат – этанол – 5 н  $\text{NH}_3$  в соотношении 6 : 3 : 1 по объему [2]. Раствор бериллона III ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) готовили из точной навески. Концентрацию реагента устанавливали методом спектрофотометрического титрования.

Поскольку бор может вымываться из стекла, растворы борной кислоты и реагентов готовили и хранили в полиэтиленовой посуде (время хранения – не менее 3 месяцев).

Фосфатные буферные растворы в диапазоне pH от 2.73 до 4.8 готовили в соответствии с [2] из раствора дигидрофосфата калия марки «х.д.а.» и концентрированной фосфорной кислоты марки «х.ч.», ацетатно-аммиачные буферные растворы в диапазоне pH = 3.0–8.5 готовили из раствора аммиака и ледяной уксусной кислоты. Оба реактива были марки «х.ч.».

Растворы ЭДТА, лимонной, винной, аскорбиновой кислот (все квалификации «х.ч.») и тиомочевины («х.д.а») готовили на бидистиллированной воде.

Использовали глицерин квалификации «х.д.а.» без дополнительной очистки.

Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-3 в кюветах с толщиной оптического слоя 1 см. Спектры поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 1240-mini (Япония).

Активность ионов водорода измеряли с помощью иономера «И-150 базовый» (точность  $\pm 0.05$  ед. pH). Прибор калибровали с помощью стандартных буферных растворов, приготовленных из фиксаналов.

## Результаты и их обсуждение

Прежде всего, было найдено, что оптимальной областью развития реакции борной кислоты с бериллоном III является, как и в отсутствие глицерина, pH =  $3.7 \pm 0.3$ . В этих условиях оценили влияние на реакцию посторонних металлов (характеризовалось факторами селективности, то есть предельно допустимыми массовыми отношениями «ион / бор», при которых неопределённость результата определения 1 мкг  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в 25 мл раствора в выбранных условиях не превышает  $\pm 10$  % отн.).

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что определению бора не мешают 800–1000-кратные количества  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , 400-кратные –  $\text{Cr}^{3+}$ , 60-кратные –  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 30-кратные –  $\text{Cu}^{2+}$ , 10-кратные –  $\text{Sn}^{2+}$ , 5-кратные –  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и 1.4-кратные –  $\text{Ti}^{4+}$ . То есть, избирательность реакции достаточна для анализа природных вод по отношению ко всем изученным ионам за исключением  $\text{NO}_2^-$ . Общепринятыми способами устранения влияния иона  $\text{NO}_2^-$  являются введение в систему сульфаминовой кислоты или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Мы воспользовались вторым, позволяющим также устранить влияние оксалат-иона: в анализируемый

раствор вводили  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и нагревали раствор при 80–90 °С до прекращения выделения  $\text{O}_2$ .

Исследовали также возможность повышения селективности реакции борной кислоты с бериллоном III в присутствии глицерина путем маскирования ионов металлов, наиболее заметно влияющих на результат анализа. Аналогичным описанному выше методом исследовали маскирующее действие на реакции борной кислоты с бериллоном III аскорбиновой кислоты, ЭДТА, тиомочевины, пероксида водорода. Полученные результаты показаны в табл. 2.

При добавлении цитрата натрия и винной кислоты комплекс бериллона III с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  разрушается.

В результате был выбран следующий состав маскирующей смеси: на 25 мл конечного раство-

**Таблица 1**

Факторы селективности в случае фотометрического (в отсутствие и в присутствии глицерина) определения бора с помощью бериллона III

| Ион                         | ПДК, мг/л* | Факторы селективности фотометрических методик (в пересчете на бор) |                         |
|-----------------------------|------------|--|-------------------------|
|                             |            | В отсутствие глицерина [2]   | В присутствии глицерина |
| $\text{Be}^{2+}$            | 0.0002     | 750  | 800                     |
| $\text{Al}^{3+}$            | 0.5        | 5  | 5                       |
| $\text{Fe}^{3+}$            | 0.3        | 5  | 5                       |
| $\text{Fe}^{2+}$            | 0.3        | 1000   | 1000                    |
| $\text{Cu}^{2+}$            | 1          | 25   | 30                      |
| $\text{Cr}^{3+}$            | 0.5        | 350  | 400                     |
| $\text{Ti}^{4+}$            | 0.1        | 1.5  | 1.5                     |
| $\text{VO}_4^{3-}$          | 0.1        | 5  | 5                       |
| $\text{Sn}^{2+}$            | 0.01       | 10   | 10                      |
| $\text{Hg}^{2+}$            | 0.0005     | 5  | 5                       |
| $\text{NO}_2^-$             | 3.3        | 5  | 5                       |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 0.2        | 50   | 60                      |

Примечание: \* – ПДК для В(III) составляет 0.5 мг/л (питьевое водоснабжение) и 0.017 мг/л (водоемы рыбохозяйственного значения), в пересчете на  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Таблица 2**

Допустимые количества маскирующих комплексообразователей (методика фотометрического определения бора в присутствии глицерина)

| Маскирующий агент       | Допустимое количество маскирующего агента на 25 мл конечного раствора. |
|-------------------------|--|
| ЭДТА                    | 200 мг   |
| Аскорбиновая кислота    | 50 мг  |
| Тиомочевина             | 100 мг   |
| Пероксид водорода (3 %) | 1 мл   |

ра вводили 200 мг ЭДТА в виде водного 10 %-го раствора и 50 мг аскорбиновой кислоты в виде водного 1 %-го раствора. Результаты, полученные с применением этой маскирующей смеси в случае ионов, оказывающих наибольшее влияние на реакцию, приведены в табл. 3.

Можно отметить существенное повышение селективности определения, в особенности по отношению к  $Ti^{4+}$ . Для ионов  $Cu^{2+}$  и  $VO_4^{3-}$  дальнейшего повышения избирательности можно ожидать, добавляя в качестве маскирующего агента также тиомочевину [4].

### Построение градуировочной функции

Данные для построения градуировочной функции (графический вариант её приведен на рисунке или табл. 4) при фотометрическом определении  $H_3BO_3$  с помощью бериллона III в присутствии глицерина получали следующим образом. В мерную пластиковую колбу вместимостью 25 мл помещали 0.00; 0.20; 0.30; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00 мл рабочего стандартного раствора борной кислоты с содержанием 10 мкг/мл бора, добавляли 1 мл 0.2 %-го раствора бериллона III, 2 мл 10 %-го раствора ЭДТА, 1 мл 5 %-го раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл фосфатного буферного раствора с  $pH = 3.7 \pm 0.3$ , 4 мл 50 %-го раствора глицерина и разбавляли до метки дистиллированной водой.

Уравнение градуировочной функции –  $y = 0.9364x + 0.0151$ .

### Определение бора в природных водах в форме борной кислоты

Для определения борной кислоты 50 мл анализируемой воды помещали во фторопластовый стакан, добавляли 0.02 г  $(NH_4)_2S_2O_8$ , смесь выдерживали на водяной бане, предварительно нагретой до 80–90 °С, в течение 10 мин, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение 30 мин. Затем в полиэтиленовую мерную пробирку вместимостью 50 мл отбирали 10.0 мл подготовленной пробы, добавляли 4 мл 50 %-го водного раствора глицерина, 1 мл 0.2 %-го раствора бериллона III, 2 мл 10 %-го раствора ЭДТА, 1 мл 5 %-го раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл фосфатного буферного раствора с  $pH = 3.7$  и разбавляли до 25 мл дистиллированной водой.

Таблица 3

Влияние маскирующей смеси на избирательность реакции борной кислоты с бериллоном III в варианте фотометрического определения бора в присутствии глицерина

| Ион       | Фактор селективности |
|-----------|----------------------|
| $Al^{3+}$ | 10                   |
| $Fe^{3+}$ | 10                   |
| $Cu^{2+}$ | 50                   |
| $Cr^{3+}$ | 1000                 |
| $V(V)$    | 500                  |
| $Ti^{4+}$ | 115                  |

Таблица 4

Зависимость оптической плотности от концентрации борной кислоты ( $n = 5$ ,  $P = 0.99$ )

| $C_{B_3}$<br>мкг/мл | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ | $\bar{x}$ | $\pm \Delta x$ |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|----------------|
| 0.03                | 0.037 | 0.036 | 0.038 | 0.037 | 0.036 | 0.0368    | 0.0031         |
| 0.08                | 0.097 | 0.098 | 0.096 | 0.097 | 0.096 | 0.0968    | 0.0030         |
| 0.12                | 0.146 | 0.146 | 0.144 | 0.146 | 0.144 | 0.1452    | 0.0032         |
| 0.20                | 0.199 | 0.200 | 0.198 | 0.198 | 0.199 | 0.1988    | 0.0033         |
| 0.40                | 0.360 | 0.361 | 0.362 | 0.360 | 0.363 | 0.3612    | 0.0031         |
| 0.60                | 0.584 | 0.585 | 0.586 | 0.584 | 0.587 | 0.5852    | 0.0030         |
| 0.80                | 0.770 | 0.771 | 0.769 | 0.771 | 0.770 | 0.7702    | 0.0032         |

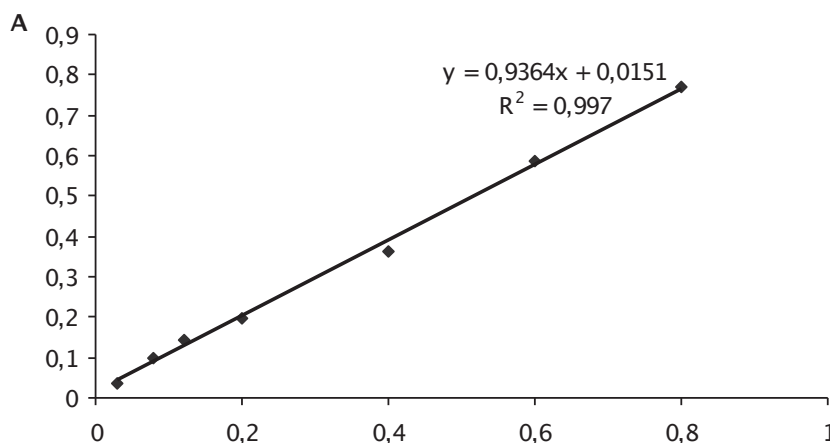


Рис. Градуировочный график для фотометрического определения борной кислоты бериллоном III

Таблица 5

Результаты фотометрического определения борной кислоты в минеральных водах бериллоном III ( $n = 5$ ;  $P = 0.99$ )

| Образец воды   | Введено, мг/л | Найдено, мг/л     | $s_r$ | Метод сравнения АЭС-ИСП |
|--|---------------|-------------------|-------|-------------------------|
| «Ессентуки № 17»   | 0             | $7.20 \pm 0.03$   | 0.02  | $7.23 \pm 0.04$         |
|  | 5.0           | $12.20 \pm 0.04$  | 0.01  | -                       |
| «Липецкий бювет»   | 0             | $0.053 \pm 0.002$ | 0.003 | $0.055 \pm 0.003$       |
|  | 0.2           | $0.253 \pm 0.003$ | 0.002 | -                       |
| «Stelmas»  | 0             | $0.320 \pm 0.003$ | 0.007 | $0.322 \pm 0.003$       |
|  | 0.2           | $0.521 \pm 0.002$ | 0.003 | -                       |
| «Родники России»   | 0             | $0.076 \pm 0.003$ | 0.003 | $0.078 \pm 0.003$       |
|  | 0.2           | $0.276 \pm 0.004$ | 0.001 | -                       |
| р. Уча,<br>55° 56' 21.2" с.ш.<br>37° 57' 09.9" в.д.<br>Дата: 10.06.2012 г. | 0             | $0.006 \pm 0.005$ | 0.006 | $0.006 \pm 0.003$       |
|  | 0.5           | $0.506 \pm 0.002$ | 0.001 | -                       |
|  | 1             | $1.006 \pm 0.006$ | 0.002 | -                       |
| р. Яуза,<br>55° 53' 03" с.ш.<br>37° 47' 18" в.д.<br>Дата: 10.06.2012 г.    | 0             | $0.046 \pm 0.007$ | 0.002 | $0.047 \pm 0.002$       |
|  | 0.5           | $0.549 \pm 0.004$ | 0.005 | -                       |
|  | 1             | $1.047 \pm 0.005$ | 0.002 | -                       |

Прмечание: «-» – эксперимент не проводили.

Пробирку с полученным раствором перемешивали, помещали в водяную баню, предварительно нагретую до 80-90 °С, и выдерживали в течение 20 мин, охлаждаали, перемешивали и через 30 мин фотометрировали.

Правильность определения борной кислоты проверяли методом «введено-найденно» и сопоставлением с независимым методом ИСП-АЭС.

Результаты определения борной кислоты в минеральных водах приведены в табл. 5.

Таким образом, реакция бора с бериллоном III в присутствии ЭДТА и аскорбиновой кислоты достаточно избирательна для прямого определения его в водах питьевого водоснабжения. Предложена модифицированная методика фотометрического определения бора в природных водах. Нижняя граница определяемых содержаний бора составила 0.008 мкг/мл.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Benderdour M., Bui-Van T., Dicko. A. In Vivo and In Vitro Effects of Boron and Boronated Compounds // Trace Elements Med. Biol. 1998. V. 12. P. 2-7.
2. Лозинская Е.Ф. Изучение реакций комплексообразования бора с реагентами группы бериллона III в связи с их использованием в экологическом анализе. Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2002. 110 с.
3. Казакова Т.А. Взаимодействие борной кислоты с полиолами // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2012. № 1. С. 82-86.
4. Дедков Ю.М., Ермаков А.Н., Корсакова Н.В. Фотометрическое определение циркония в природных объектах с реагентом пикрамин-эпсилон // Заводская лаборатория. 1971. № 2. С. 1409-1552.

## SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF BORON USING BERILLON III

**T.A. Kazakova<sup>1</sup>, O.A. Tutunnik<sup>2</sup>, Yu.M. Dedkov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of General and Analytical Chemistry, Moscow Regional State University  
Moscow region, Mytishi, Vera Voloshina St., 24, 141014

<sup>2</sup>V.I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry of the Russian Academy Science  
117975, Moscow, Kosygin St., 19

A new spectrophotometric technique has been developed for the determination of boron in the waters using berillon III and 8 % glycerol in slightly acidic reaction conditions, reaction time is 20 min. The total amount of time spent on the definition of boron, is 90 minutes. The determination range is 0.008 – 0.8 µg/L.

**Keywords:** boron, boric acid, spektrophotometry, berillon III, glycerol.